PRZEMYSŁ CHEMICZNY

MIESIĘCZNIK POŚWIĘCONY SPRAWOM POLSKIEGO PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO, WYDAWANY STARANIEM STOWARZYSZENIA „CHEMICZNY INSTYTUT BADAWCZY" WE LWOWIE, Z ZASIŁKIEM MINISTERSTWA WYZNAŃ RELIGIJNYCH I OŚWIECENIA PUBL.

NR. 8. LWÓW, SIERPIEŃ 1923. ROCZNIK VII.

REDAKTOR: PROF. Dr KAZIMIERZ KLING

TADEUSZ KUCZYŃSKI.

SPRAWOZDANIE Z PRAC LABORATORJUM NAUKOWO-DOŚWIADCZALNEGO PAŃSTWOWEJ FABRYKI OLEJÓW MINERALNYCH W DROHOBYCZU.

(Odczyt wygłoszony na 31 posiedzeniu Oddziału Lwowskiego Polskiego Towarzystwa Chemicznego dnia 11 czerwca 1923 r.).

Tradycja prac naukowo-doświadczalnych, wykonanych w Państwowej Fabryce Olejów Mineralnych w Drohobyczu za czasów austryjackich pod kierunkiem ówczesnego dyrektora St. Pilata, a ogłoszonych w rządowym organie „Bergbau und Hütte" i w innych czasopismach fachowych zrodziła za czasów polskich myśl utworzenia osobnego laboratorjum naukowo-doświadczalnego. Celem i zadaniem inicjatorów tej myśli było usunąć braki w opracowaniu dat chemicznych i fizycznych tyczących się rop małopolskich, prowadzić doświadczenia nad ulepszeniem przeróbki, która wobec spadku produkcji ropy winna być możliwie najekonomiczniejszą i najzupełniejszą, wreszcie laboratorjum to miało przyczyniać się do kształcenia nowych sił, chcących w przemyśle naftowym pracować i zaznajomić się z aktualnemi zagadnieniami fabrykacji.

Dyrektor P. F. Ol. Min. Dr. Kozicki zdołał dla rozszerzenia i uposażenia laboratorjum uzyskać od rządu odpowiednie kredyty, które pozwoliły na rozbudowę budynku laboratoryjnego, tudzież zakupno kosztownych przyrządów fizycznych i chemicznych, szkła, preparatów i podręcznej małej maszynerji. Laboratorjum zmontowano w kwietniu b. r. i w tym też czasie nadeszła prawie cała zakupiona aparatura.

Zabłysła zatem nadzieja, że tak pięknie rozpoczęte prace wydadzą obfite owoce. Tymczasem względy oszczędnościowe i kryzys ekonomiczny nakazały wtrzymanie dalszych kredytów dla laboratorjum naukowo-doświadczalnego, które obrócono na cele kontroli ruchu fabryki dla tymczasowych doświadczeń jego kierowników.

Wskutek tego niedoszło do właściwego otwarcia laboratorjum naukowodoświadczalnego; nie można zatem ściśle mówiąc zdawać sprawy z prac w niem wykonanych. Nie mniej jednak pomimo, że w czasie przebudowy wciśnięto obecne laboratorjum ruchowe do małego pokoiku, tradycja dawnych prac i nadzieja lepszej przyszłości nakazywały w wolnych chwilach, nie dość systematycznie, wśród walki z brakiem aparatury, prowadzić doświadczenia, które — w granicach środków stojących do dyspozycji — doprowadziły do pewnych rezultatów, których streszczenie tu podaję:

Z pierwszego działu prac t. zw. naukowych wykonałem, nawiązując do prac W. Ogrodzińskiego i St. Pilata[1]) i J. Kozickiego i St. Pilata[2]) dalsze oznaczenia ciężarów cząsteczkowych produktów naftowych. W przeciwieństwie do prac poprzednich nad benzyną i parafiną prowadzono oznaczenia te nie dla ściśle wyciętych frakcyj, ale surowych destylatów i produktów fabrycznych otrzymanych z ropy borysławskiej. Celem bowiem pracy było znalezienie dat potrzebnych do obliczania objętości par destylatów, dla oznaczenia przekrojów rur, deflegmatorów i t. p. Znalezione cyfry podaje tablica I: (patrz str. 199).

Posługiwano się metodą kryoskopową w roztworach naftalinu w aparacie Shukoff'a w myśl prac Dr. Ed. Graefego[3]) i J. Kozickiego i St. Pilata[4]). Wyniki tej pracy podano natychmiast po wykonaniu do wiadomości interesowanych firm budujących lub rozszerzających rafinerje tak, że z tych dat już korzystano w praktyce.

Więcej doświadczeń wykonano w dziale ulepszenia fabrykacji, mając na oku spadek produkcji ropy i konieczną szybkość działania.

Wiadomo, że ropa wydobywana w Zagłębiu Borysławsko-Tustanowickim jest zawodniona a surowiec jest przeważnie emulsją ropy z wodą. Idąc za

---

[1]) Petroleum **8.** 1181.

[2]) Chem. Umschau. **24.** 71—74. (1917).

[3]) Braunkohle **1.** 362 (1902). Chem. Ztg. (1904) z. 95. Zeitschr. f. angew. Chem. **30.** I. 44. (1917).

[4]) Zeitschr. f. angew. Chem. **29.** I. 423 (1916).

TABLICA I.

Nazwa produktu	ciężar właściwy	punkt zapłonienia	punkt krzepnienia	uwagi	*gr* produktu	*gr* rozpuszczalnika	obniżka temperatury	ciężar mol.	średnio
Nafta	0·813	+33° *C*	—	rafin. $^3/_4$% kwasu	0·4355 1·4813	47·81 53·17	0·35° 1·10	178·8 174·7	177
Olej gazowy	0·849	—	—	nierafin.	0·4314 1·1740	36·13 52·75	0·35 0·70	188 192	190
Olej parafinowy	0·862	—	+27° *C*	—	1·1129 1·5006	34.09 49·70	0·75 0·70	300 298	299
Gacz	0·835	—	+42° *C*	—	1·2730 1·3760	46·— 25·68	0·60 1·20	314 308	312
Olej potny I	0·850	—	+32° *C*	—	0·7036 0·9363	38·35 35·68	0·46^{25} 0·66^{25}	274 273	274
Olej potny II	0·811	—	+47° *C*	—	0·7581	22·24	0·75	319·5	319·5
Parafina	0·808	—	+51·2° *C*	—	0·7102	36·64	0·40	340·5	340·5
Olej niebieski	0·883	—	−4° *C*	—	0·4681 1·4850	30·53 50·13	0·40 0·75	266 272	269

przykładem Ameryki, która stworzyła metody chemiczne rozdzielania emulsyj ropnych zapomocą mydeł, znalazłem lepszą i w naszych stosunkach tańszą metodę, opierającą się na technicznym kwasie karbolowym[1]). Metoda ta znana z mego odczytu w oddziele lwowskim Polskiego Towarzystwa Chemicznego[2]) znalazła obszerne zastosowanie przedewszystkiem w firmie Karpaty jako metoda samodzielna lub pomocnicza przy perjodycznych i ciągłych aparatach ciśnieniowych systemu Chem. Instytutu Badawczego (prof. Mościckiego), zwiększając ich sprawność. Dzięki tej metodzie udało się w niektórych miejscach podwoić ilość ropy otrzymywanej z płynu szybowego

[1]) Zgłoszenie do Pat. Polsk. 11255 z 19/9 1922.

[2]) Przemysł Chemiczny **7.** 48. (1923). Petroleum **19.** 420. (1923).

(np. szyb. „Bank XIX“ z 22—28 wagonów miesięcznie na 42—48 wag.). Dla otrzymania technicznego kwasu karbolowego przerobiono dotychczas w rafinerji w „Polminie“ i w Glinniku Marjampolskim około 20 wagonów oleju karbolowego, a Borysław otrzymał około 5 wagonów kwasu karbolowego. Miesięcznie przerabia się obecnie przeszło 100 wagonów ropy tą metodą. Rozszerzanie się jej pozwala żywić nadzieję, że trzeba będzie ilość i sprawność wytwórni kwasu karbolowego powiększyć. Metoda fenolowa znalazła też zastosowanie w laboratorjach do oznaczania zanieczyszczeń w ropie i do odwadniania ropy przed destylacją według Englera. Sulfokwasów do rozdzielania emulsji[1]) nie wprowadzono jeszcze w handel. Prace nad chemicznemi metodami rozdzielania emulsji podjęły prawie wszystkie rafinerje prywatne zachęcone uzyskanemi rezultatami tak, że spodziewane są znaczne postępy w tej dziedzinie.

Z działu czysto rafineryjnego zanotować należy ogromne wysiłki podjęte w sprawie racjonalnego zużycia odpadków kwasowych, powstałych przy rafinowaniu kwasem siarkowym. Wyniki ujemne dłuższych badań zachęciły mię do szukania nowych dróg w dziedzinie rafinacji produktów naftowych. Stworzyłem nową metodę ekstrakcyjną[2]), opartą na niezauważonych dotąd własnościach chemicznie czystego fenolu i niektórych jego roztworów łatwego rozpuszczania asfaltów, żywic i związków nienasyconych, a trudnej wzajemnej rozpuszczalności w związkach alifatycznych. Metodę tę przedstawiono na I-szym Zjeździe Chemików Polskich w Warszawie[3]) i przygotowywano się do prób na średnią skalę (1000 *kg* dziennie), celem technicznego opracowania szczegółów metody.

Wobec tych dwu metod wyłoniła się kwestja masowej fabrykacji fenolu, względnie technicznego kwasu karbolowego. Ponieważ ekstrakcja fenoli z oleju karbolowego zapomocą ługu sodowego jest bardzo kosztowną, opracowałem nową metodę i aparaturę[4]). Zasada tej nowej metody opiera się na ekstrakcji oleju karbolowego wodą powyżej temperatury krytycznej rozpuszczalności wody i fenolu t. j. przy temperaturze powyżej 84° C. Temperaturę krytyczną można obniżyć przez dodanie ciał trzecich, zwiększających wzajemną rozpuszczalność wody i fenolu. Stąd to pochodzi, że woda wyciąga w temperaturze ponad 84° C oprócz fenolu także kresole, choć temperatura krytyczna rozpuszczalności kresolu i wody leży około 142° C[5]), a ksylenoli około 214° C[5]). Można też ekstrakcję uskuteczniać pod ciśnieniem w temperaturach powyżej 100° C, przesuwając w ten sposób współczynnik rozdziału fenolu między dwie fazy na korzyść fazy wodnej. Ta metoda dotąd nie

[1]) Zgłoszenie do Pat. Polskiego 11575 z 21/11 1922.

[2]) Zgłoszenia do Pat. Polskiego 11442 z 23/10 1922 i 12166 z 4/4 1923.

[3]) Przemysł Chemiczny 7. 53. (1923).

[4]) Zgłoszenia do Pat. Polskiego 11696 z 18/12 1922.

[5]) Oznaczenia te wykonał Chem. Instytut Badawczy dla dalszego opracowania tej metody.

wprowadzona w praktykę jest ogólną i da się zastosować do ekstrakcji z roztworów olejowych ciał, które rozpuszczają się w wodzie, gdy temperatura krytyczna rozpuszczalności, obniżona jeszcze dodatkiem ciał trzecich, leży w technicznie łatwo osiągalnych granicach ciśnienia.

Aparatura składa się z dwu wież ekstrakcyjnych. Do pierwszej wchodzi górą gorąca woda i opadając w dół nasyca się fenolami (i pirydynami) odpowiednio do współczynnika rozdziału, temperatury i koncentracji oleju fenolowego, który wpływa dołem [1]) i po ekstrakcji, wolny od fenoli, odpływa górą wieży. Aparat ten pracuje w temperaturze powyżej temperatury krytycznej rozpuszczalności fenolu i wody. Ciecze odpływające z wieży oddają swe ciepło świeżemu olejowi karbolowemu. Woda karbolowa ochłodzona świeżym olejem karbolowym przepływa do drugiej wieży pracującej w temperaturze poniżej temperatury krytycznej rozpuszczalności i w niej oddaje fenole (i pirydyny) rozpuszczalnikowi wrzącemu w znacznie różnej temperaturze niż fenole. Czyste fenole (z pirydynami) otrzymuje się przez odpędzenie rozpuszczalnika w osobnym aparacie. Woda z wieży drugiej powraca z powrotem do wieży pierwszej. Przy należytych wymiarach regeneratorów cieplnych doprowadzone ilości ciepła potrzebne do utrzymywania wysokiej temperatury wieży pierwszej są bardzo nieznaczne.

Metoda ta pozwala na tanie otrzymywanie surowych fenoli zanieczyszczonych pirydynami, doskonałych do odemulgowywania rop i zdatnych do dalszej przeróbki na czysty fenol potrzebny do ekstrakcji produktów naftowych.

Ekstrakcja fenolowa jest specyficzną, podobnie jak rafinacja kwasem siarkowym; dlatego może być potrzebną w pewnych wypadkach następcza rafinacja proszkami odbarwiającymi lub węglem absorbcyjnym.

Lokalnie badałem ziemie odbarwiające, w szczególności łupki, iły i gliny, okręgu Drohobyckiego, które okazały się technicznie mało wartościowe. Badany natomiast łupek znaleziony przez prof. Tokarskiego nada się jako średni a tani materjał odbarwiający. Kwestję ziem odbarwiających częściowo rozwiązałem później przypadkiem, o czem wspomnę na końcu sprawozdania.

Ściśle z powyższymi badaniami łączyła się sprawa regeneracji ziem odbarwiających i węgli aktywnych. W praktyce używa się ziem takich do odbarwiania parafiny. Proszek porafinacyjny zawiera 30—33% parafiny — ściśle mówiąc — ciał dających się ekstrahować. W praktyce ekstrahowało się te proszki benzyną, przyczem straty benzyn dochodziły do 10%; proszek poekstrakcyjny zawierał jeszcze 7—10% parafin. Ekstrakcja taka jest zupełnie nieekonomiczną. Okazało się w serji doświadczeń nad takim proszkiem i nad węglem kostnym, że istnieje pewna temperatura krytyczna, powyżej której dany materjał absorpcyjny oddaje z łatwością zaabsorbowane oleje i parafinę.

---

[1]) Dostarczany olej karbolowy ma ciężar właściwy niższy od wody.

Temperaturę tę oznaczono dla różnych materjałów na 160—180° C. W tych temperaturach zdolność absorpcyjna tych materjałów maleje tak, że z łatwością i ilościowo oddają ciału ekstrahującemu parafinę, asfalty i ciała barwne. Należy zatem ekstrakcję prowadzić w temperaturach powyżej temperatury krytycznej, najlepiej olejami aromatycznemi, t. j. z suchej destylacji węgla [1]). Regeneracja wówczas jest zupełną, przy ziemiach odbarwiających jedynie strata na alkaliczności musi być sztucznie wyrównaną.

Badania te były prowadzone szczególnie z tego powodu, ponieważ uprzednio Dr. J. Rieger, a następnie z inicjatywy Dr. J. Kozickiego cały szereg pracowników wykonywał prace nad otrzymywaniem wazeliny. Prace te wykazały, że z gudronu borysławskiego, z dodatkiem oleji o dużej lepkości, można otrzymywać doskonałe wazeliny, nie ustępujące co do jakości amerykańskim, przez strącanie asfaltów i filtrację przez spodjum. Fabrykacja ta może być przy dzisiejszej konjunkturze zyskowną o ile tanio i możliwie dokładnie da się spodjum regenerować.

W wielkim przemyśle naftowym ważniejszem jednak niż wytwarzanie koloidalnych roztworów parafinowych jest uzyskiwanie ostro i wyraźnie krystalizujących oleji parafinowych, z których łatwo możnaby przez ochłodzenie i wyprasowanie otrzymywać krystaliczne gacze, t. j. surowe parafiny. Przy daleko idącej zachowawczej destylacji ciężkie oleje parafinowe bardzo źle krystalizują. Stąd konieczność opracowania metody technicznej umożliwiającej krystalizowanie takich oleji bez redystylacji. Drogi do uzyskania krystalicznego gaczu są następujące: 1) uprzednia rafinacja, 2) rozcieńczanie, 3) kilkakrotne frakcyjne krystalizowanie i prasowanie. Przy badaniu zauważono, że ekstrakcja fenolowa szczególnie podwyższa zdolność krystaliczną oleji parafinowych, nadto, że najkorzystniejsze jest rozcieńczanie związkami aromatycznemi [2]), które rozpuszczają łatwo oleje, a tylko nieznacznie parafiny. Badania dalsze — dotąd nieskończone — oparłem na fakcie, że parafina koloidalna, przechodząc w krystaliczną, zmniejsza swą objętość o więcej niż 10%. Ciśnienie będzie zatem sprzyjać dobremu krystalizowaniu oleju parafinowego. Powyższy fakt tłumaczy, dlaczego na prasach wysokociśnieniowych źle krystaliczne gacze przechodzą w wyraźnie krystaliczne. Przeciskanie zatem zimnego oleju parafinowego pod dużem ciśnieniem przez zwężone otwory winno zwiększyć jego krystaliczność. Następcze prasowanie może się już odbywać na zwykłych prasach, wytrzymujących tylko niskie ciśnienia. Te stwierdzone fakty nie zostały jeszcze opracowane technicznie, gdyż badania ścisłe przerwano.

Na zakończenie wspomnę jeszcze o jednej pracy nad woskiem ziemnym. Produkcja wosku ziemnego spadła znacznie, a wydobywane iły są w wosk bardzo ubogie. Do dzisiejszego dnia utrzymał się dawny sposób przeróbki

---

[1]) Zgłoszenie do Pat. Polskiego 11882 z 31. 2. 1923.
[2]) Zgłoszenie do Pat. Polskiego 11576 z 21. 11. 1922.

tych iłów przez gotowanie w wodzie. Metoda ta jest tak nieekonomiczną z powodu marnowania ciepła, a w ile pozostaje tyle jeszcze wosku, że rentowność eksploatacji iłów woskonośnych jest, pomimo wysokiej ceny wosku, bardzo problematyczną. Badania wykazały, że spławianie sproszkowanego materjału nie daje dobrych rezultatów, natomiast „flotowanie" prowadzi do celu. Wosk jest typowym hydrofobem; ił zachowuje się względem wody i oleju amfoternie, roztarty jednak raz z wodą nie przechodzi do warstwy olejowej [1]). Przeróbka ubogich iłów woskonośnych polega zatem na mokrem roztarciu materjału w młynie kulowym i zmieszaniu z olejem (zastosowano tu benzynę ciężką, lakową) i odstawaniu tych zawiesin. Wosk przyczepia się do warstwy olejowej, ił opada na dno warstwy wodnej. Górną warstwę zczerpuje się, a dolną ewentualnie drugi raz flotuje, mieszając powietrzem z nową dawką benzyny. W doświadczeniach na małą skalę zużywałem na 1 *kg* iłu 3 *kg* wody i 10 *g* oleju i otrzymywałem 75 *g* wosku czystego, a pozostałość zawierała 0·11% ciał bitumicznych. Wosk surowy zawierał średnio 60% wosku czystego a 40% iłu. Ił ten wydawał mi się innym niż reszta, bardziej koloidalnym i pomimo przesiąknięcia wodą lgnął do warstwy olejowej. Bliższe badanie wykazało, że ił ten jest doskonałym środkiem odbarwiającym parafinę i oleje i to około 1·5 razy silniejszym od łupku prof. Tokarskiego. Flotowanie czystych iłów dawało koncentraty silniej odbarwiających koloidów, okazało się zatem doskonałą metodą otrzymywania ziem odbarwiających. T. A. „Silva Plana" przystąpiło do budowy próbnego urządzenia wydobywania wosku tą metodą, celem ewentualnego intenzywniejszego eksploatowania swoich kopalń w Pomiarkach koło Truskawca.

Oto krótkie streszczenie najważniejszych moich prac wykonanych przygotowawczo dla przyszłego laboratorjum naukowo-doświadczalnego Polminu. Po otwarciu takiego laboratorjum bogato wyposażonego byłoby niezawodnie możliwem systematyczne wykonywanie prac wartościowych, które mogłyby przynieść Państwu, Państwowej Fabryce i całemu przemysłowi znaczne korzyści. Jakkolwiek okres tych prac doznał przerwy, nie wątpię, że laboratorjum znajdzie się kiedyś w pełnym ruchu, co pożądanem jest wobec faktu, że potrzeba a nawet konieczność takiego laboratorjum, które byłoby równocześnie stacją doświadczalną jest w przemyśle naftowym i w kołach naukowych ogólnie uznawaną.

---

[1]) Patrz jednak niżej.

INŻ. WŁODZIMIERZ BOBROWNICKI I JÓZEF KUSZEWSKI.

O AZOTOWANIU KARBIDU WAPNIOWEGO.

Fakt, że karbid chemicznie czysty nie reaguje z azotem, gdy karbid techniczny już w temperaturze 900° absorbuje azot, nasuwa przypuszczenie, że w tym ostatnim znajdują się substancje działające katalitycznie na tworzenie się cyjanamidu wapnia. Zawartości wolnego wapna przypisuje Caro [1]) zdolność karbidu technicznego do tworzenia cyjanamidu. Oprócz substancyj stale występujących w karbidzie technicznym także i inne wywierają wpływ znaczny na azotowanie. Prace Polzeniusza [2]), Carlsona [3]), Forstera i Jakobyego [4]), Brediga [5]), oraz Rudolfiego [6]) wykazały, że chlorki alkaljów i ziem alkalicznych oraz CaF_2, $AlCl_3$, Na_2CO_3 i inne obniżają temperaturę reakcji i powiększają jej chyżość. Na czem polega to działanie tego dotychczas nie rozstrzygnięto. Bredig był pierwszym, który zebrał i poddał rewizji hipotezy tyczące się tego problemu. Wyżej wymienione dodatki działać mogą bądź to chemicznie, biorąc udział w reakcjach pośrednich, bądź też działają jako topniki. W granicach tej samej grupy układu perjodycznego działanie chlorków metali lekkich wzrasta wraz z malejącym ciężarem atomowym. Dodatki działające mechanicznie przez rozluźnienie masy reakcyjnej, oprócz jednego węgla cukrowego, nie wywierają według Brediga wpływu na azotowanie, jak również nie wywierał go i dodatek wapna w temperaturze 820°, w której Bredig przeprowadzał badania.

Forster i Jakoby tłumaczą działanie dodatków tem, że dzięki obniżeniu temperatury topliwości karbidu, odnawia się ustawicznie powierzchnia jego cząstek wystawiona na działanie azotu, która w razie braku topników pokryłaby się raz warstewką utworzonego cyjanamidu i nie pozwalała na dalsze azotowanie.

Temperatura topnienia dodatku nie jest tu jednak jak to przypuszczano jedynie roztrzygającą. Bredig stwierdził to, dodając do karbidu mieszaninę *KCl* i *LiCl*, a więc niżej topiącą się od oddzielnie stosowanych *LiCl* i *KCl*. Działanie mieszaniny było dużo mniejsze niż działanie samego *LiCl*. Pozatem w karbidzie złożonym z wielu składników, a więc systemie skomplikowanym, punkt topnienia jednego ze składników bynajmniej nie przesądza o istnieniu płynnej fazy w systemie. Wobec tego stwierdzenia współzależności przypuszczenie Caro'a, że *CaO* jest właśnie tym czynnikiem, który umożliwia reakcję technicznego karbidu z azotem, nie wydaje się nam słusznem. Tę własność karbidu technicznego należy przypisać z jednej strony

[1]) Caro, Zeitschrift für ang. Chem. **22**, (1909), 1178.
[2]) Polzeniusz, Chem. Ztg. 1907, 958.
[3]) Carlson, Chem. Ztg. **30** (1906) 1261.
[4]) Forster i Jakoby, Zeitschr. f. Elektrochem. **13** (1907) 101.
[5]) Bredig, Frankel u. Wilke, Zeitschr. f. Elektrochem. **13** (1907) 89 i 605.
[6]) Zeitschr. f. anorg. Chem. **54** (1907) 170.

częściowo wypadkowemu działaniu wszystkich zanieczyszczeń, z drugiej zaś i w bardzo poważnej mierze, wedle naszego zdania — należy ją odnieść na karb warunków termicznych w czasie reakcji. Przy reakcji $CaC_2 + N_2 = Ca CN_2 + C$ wywiązuje się 61,4 *Kal.*; licząc ciepło właściwe $CaCN_2$ równe 0,262, c. w. C zaś równe 0,535 to jeden mol $CaCN_2$ i jeden mol C ogrzeją się przy tej reakcji o 2243°. Przyjmując, że reakcja zaczyna się przy 900° otrzymamy teoret. temperaturę 3143° a więc znacznie wyższą od temp. dysocjacji $Ca CN_2$. W warunkach więc termicznych reakcji widzimy powód, dla którego azotowanie chemicznie czystego karbidu staje się niemożliwe, jako też poważną przyczynę różnic w zachowaniu się rozmaitych karbidów przy azotowaniu.

Równocześnie jednak należy wskazać, że cały szereg innych czynników, jako to struktura karbidu, chemiczna budowa, zmielenie wywierają wpływ bardzo znaczny na azotowanie.

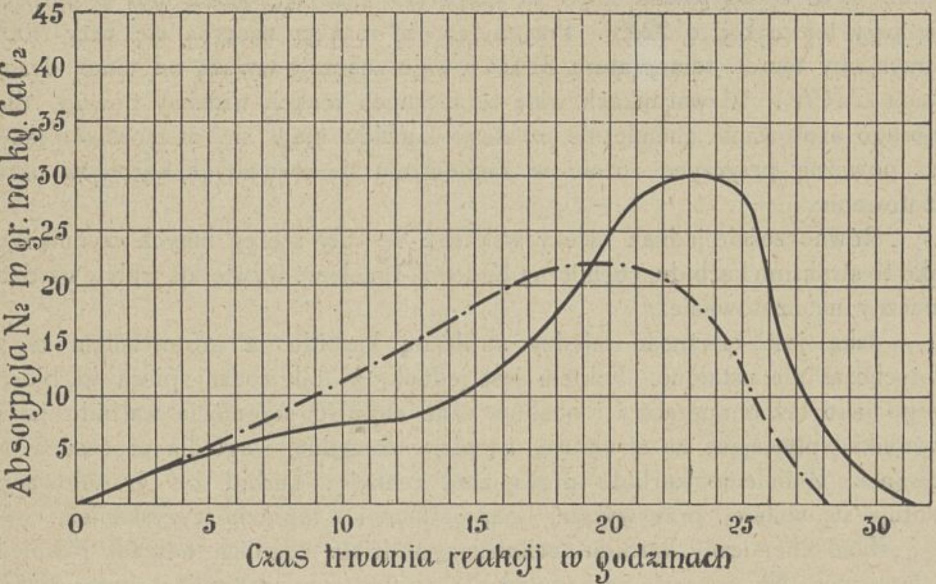
Jaką jest zależność między strukturą karbidu a azotowaniem tego dotychczas nie ustalono. Faktem jest jednak, że tak rodzaj pieca karbidowego jako też temperatura i obsługa oraz chyżość stygnięcia karbidu jako czynniki wpływające na strukturę, są pierwszorzędnej wagi dla procesu azotowania. Zmielenie karbidu przyspiesza reakcję, karbid zaś granulowany azotuje się wolniej, przy wyższej temperaturze i z lepszem wyzyskaniem.

Skład chemiczny karbidu technicznego działa zdaniem naszem również i termicznie. Na poparcie naszego zdania przytaczamy następujące zestawienie. Na podstawie wzoru Koppa obliczyliśmy ciepło wł. dla kilku karbidów.

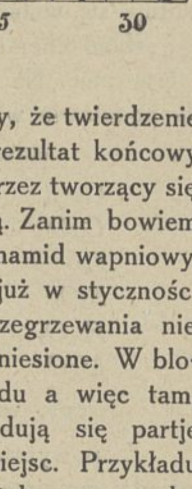
skład:	Karbid A	Karbid B	Karbid C
CaC_2	83,17%	50,76%	72,39%
CaO	11,64%	37,08%	18,19%
C	0,70%	1,46%	1,46%
SiO_2	1,40%	6,74%	4,46%
Fe_2O_3	2,50%	2,56%	2,80%
MgO	0,14%	0,10%	0,07%
ciepło właściwe	0,165	0,174	0,167

Z powyższego zestawienia widzimy, że karbid wysoko procentowy posiada mniejsze ciepło właściwe niż karbid nisko procentowy, potrzebuje więc doprowadzenia mniejszej ilości ciepła do zapoczątkowania reakcji. Tu leży wytłumaczenie dlaczego każdy rodzaj karbidu wymaga indywidualnego traktowania w piecu azotowym. Skutkiem za słabego podgrzania będzie małe wyzyskanie karbidu, skutkiem zaś za silnego podgrzania nastąpić muszą straty w karbidzie z reakcji między karbidem a wapnem ($CaC_2 + 2\ CaO = 3\ Ca + 2\ CO$) oraz w cyjanamidzie samym przez dysocjację. Jak różnie zachowują się różnoprocentowe karbidy widzimy z załączonego wykresu (str. 206). Karbid 68,2% oznaczony linją pełną, ogrzewany 11 godzin osiągnął w 23 go-

dzinie, tj. w 12 godzinie po przerwaniu dopływu prądu dla ogrzewania masy maximum absorpcji przy pomocy tylko ciepła wywiązanego przy reakcji karbid zaś 58,5% oznaczony linją przerywaną osięgnął maximum w 20 godzinie, wymagając jednak ciągłego doprowadzania ciepła z zewnątrz.



Wreszcie przy zagadnieniu termicznem zauważyć chcemy, że twierdzenie Caro'a, iż przegrzanie w piecu azotowym niema wpływu na rezultat końcowy azotowania, ponieważ nadwyżka ciepła zostaje pochłonięta przez tworzący się przy dysocjacji cyjanamidu karbid, nie jest w całości słuszną. Zanim bowiem temperatura w piecu wzrośnie do temperatury dysocjacji, cyjanamid wapniowy zaczyna sublimować do miejsc zimniejszych, gdzie nie jest już w stycznośc z węglem i gdzie rozkład do karbidu w czasie dalszego przegrzewania nie nastąpi, wskutek czego działanie ciepła reakcji nie zostanie zniesione. W blokach azotniaku powstałego z wysoko procentowego karbidu a więc tam, gdzie nastąpiło silne przegrzanie ciepłem reakcji, znajdują się partje czystego węgla wskazujące na sublimację $CaCN_2$ z tych miejsc. Przykładu dostarczają analizy próbek wziętych z bloku azotniaku powstałego z wysoko procentowego karbidu. Próbki wzięte według schematu:



wykazują następujący charakterystyczny skład:

skład:	A	B	C
N%	19,10	19,75	20,80
$CaCN_2$%	54,61	56,37	59,47
wolny C%	15,52	15,10	15,42
wolne CaO%	25,44	23,66	21,02
CaC_2%	0,04	0,03	0,64

Z powyższych analiz widoczną jest sublimacja $CaCN_2$ w kierunku od A do C. Jeszcze drastyczniejszy przykład przegrzania przedstawia analiza następująca:

$CaCN_2$	=	9,43
CaC_2	=	0,02
SiO_2	=	3,70
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	=	1,90
MgO	=	0,47
CaO	=	53,64
C	=	30,56

Na podstawie badań nad topliwością $CaCN_2$ dochodzi też Ehrlich [1]) do następującego tłumaczenia procesu azotowania. Wyniki swoich i cudzych prac syntetyzuje następująco:

1) Temperatura topnienia czystego (lub ubogiego w CaO) $CaCN_2$ (32 do 33,8% N_2) leży powyżej 1300°, w temperaturze powyżej 1150° następuje już sublimacja bez poprzedniego topnienia.

2) Dodatek CaO obniża temperaturę topnienia. Produkt zawierający 29 do 31% N_2 z 10% dodatkiem CaO topi się w 1200°.

3) Dodatek $CaCl_2$ do cyjanamidu obniża również temperaturę topnienia. Tak więc mieszanina złożona z 75% $CaCN_2$, 10% CaO i 15% $CaCl_2$ zaczyna się topić w temperaturze od 850° do 900°. Chyżość absorpcji azotu przez karbid stoi w ścisłym związku z temperaturą topnienia powstałego przez azotowanie produktu. Wiązanie azotu zaczyna się prawdopodobnie w temperaturze, do której obniżony został punkt topnienia $CaCN_2$ przez CaO, względnie topniki. Z wielką chyżością następuje absorpcja zawsze powyżej punktu topienia się mieszaniny.

Mechanizm reakcji azotowania wiąże Ehrlich z faktem, że karbid w temperaturze poniżej 1100° wydziela węgiel i substancję, która z wodą nie wydziela ani acetylenu ani innych węglowodorów [2]) i w której dopatruje się tak zwanego subkarbidu CaC. Powyżej 1100° subkarbid przechodzi w karbid. Związek między tą reakcją a tworzeniem sie cyjanamidu uwydatnia jeszcze to, że dodatek $CaCl_2$ już w temperaturze 820° powodował 85,5% rozkład karbidu na hypotetyczny subkarbid.

Ehrlich przyjmuje, że na powierzchni karbidu tworzy się w danej temperaturze subkarbid, który ulega azotowaniu, zjawienie się nowego składnika powoduje topnienie systemu $CaCN_2$, CaC, CaO w którym może częściowo rozpuszczonym jest i CaC_2. W temperaturze od 1150° do 1200° jest kon-

[1]) Wiktor Ehrlich — Zersetzung und Bildung von Calciumcyanamid. — Zeitschrift für Elektrochemie. 1922. 524.

[2]) G. Erlwein, C. Werth u. R. Beutner — Ueber die Zersetzung von Calciumcarbid n. d. Hitze. — Zeitschr. f. Elektrochem. 1911. 177.

centracja *CaC* bardzo niewielka, reakcja zaś postępuje dalej przez oddawanie N_2 przez $CaCN_2$ dalszej warstewce CaC, i tak dalej aż do zupełnego zazotowania całej masy. Temperatury zaś azotowania byłyby uwarunkowane tworzeniem się subkarbidu i to dawałoby wytłumaczenie działania dodatków.

Reasumując powyżej powiedziane, dochodzimy do wniosków, że hipoteza mechanizmu reakcji karbidu z azotem postawiona przez Ehrlicha tłumaczy dostatecznie proces azotowania, następnie że działanie domieszek do karbidu idzie raz w kierunku umożliwienia reakcji przez rozcieńczenie karbidu i rozłożenie ciepła reakcji na większą masę a więc uniknięcia przez to przegrzania, powtóre zaś umotywowane jest własnościami chemicznemi i fizycznemi używanych dodatków.

Chorzów, dnia 3 lipca 1923.

PAŃSTWOWA FABRYKA ZWIĄZKÓW AZOTOWYCH
W CHORZOWIE.

POLSKA BIBLJOGRAFJA CHEMICZNA.

B. CZASOPISMA.

1. Aparatura.

K. S. Paromierze. Rodzaje paromierzy i sposób działania. *Przegl. techn.* **60,** 280—282.

7. Chemja analityczna.

Śliwiński T. Z komisji dla ujednostajnienia metod kontroli chemicznej i technicznej w cukrowniach. *Gazeta cukr.* **30,** 250—252.

8. Chemja mineralogiczna i geochemja.

Czarnocki J. O złożu barytu w Strawczynku pod Promnikiem. (Komunikat złożony na posiedz. Państw. Inst. Geolog. z dn. 24 kwietnia 1923 r.). *Posiedz. Nauk. Państw. Inst. Geolog.* — z. 6. 13.

— O rudach żelaznych i paleozoicznych w środkowej części g. Świętokrzyskich. (Komunikat złożony na posiedz. Państw. Inst. Geolog. z dn. 24 kwietn. 1923 r.). *Posiedz. Nauk. Państw. Inst. Geolog.* — z. 6. 14.

Jacek W. O zawartości kwasu fosforowego w t. zw. fosforytach cenomanu podolskiego. (Referat wygłoszony na posiedzeniu Państw. Inst. Geolog. z dn. 19 grudnia 1922 r.). *Posiedz. Nauk. Państw. Inst. Geolog.* — z. 4. 16.

Kuźniar Cz. O rudach żelaznych powiatu Opoczyńskiego. (Referat wygłoszony na posiedz. Państw. Inst. Geolog. z dn. 17 stycznia 1922 r.). *Posiedz. Nauk. Państw. Inst. Geolog.* — z. 2. 1.

— Rudy żelazne w okolicach Niekłania. (Komunikat wygłoszony na posiedz.

Państw. Inst. Geolog. z dn. 23 stycznia 1923 r.). *Posiedz. Nauk. Państw. Inst. Geolog.* — z. 5. 6.

Małkowski St. O kaolinach wołyńskich. (Komunikat złożony na posiedz. Państw. Inst. Geolog. d. 6 lutego 1923 r.). *Posiedz. Nauk. Państw. Inst. Geolog.* — z. 5. 16.

Morozewicz J. dyr. O pokładach fosforonośnych Podola według badań prof. J. Tokarskiego i spostrzeżeń własnych. (Referent wygłoszony na posiedz. Państw. Inst. Geolog. z dn. 4 kwietnia 1922 r.). *Posiedz. Nauk. Państw. Inst. Geolog.* — z. 3. 9.

Ptaszycki M. Sprawozdanie z badań torfowych na środkowem Pobużu. (Posiedz. Państw. Inst. Geolog. z dn. 13 marca 1923 r.). *Posiedz. Nauk. Państw. Inst. Geolog.* — z. 6. 5.

Rosłoński R. Źródła mineralne w Krynicy i ich rejon ochronny. (Referat wygłoszony na posiedzeniu Państw. Inst. Geolog. w dn. 6 marca 1923 r.). *Posiedz. Nauk. Państw. Inst. Geolog.* — z. 6. 2.

— O źródłach mineralnych w Soli i Wysowej. (Posiedz. Państw. Inst. Geolog. z dn. 21 marca 1922 r.). *Posiedz. Nauk. Państw. Inst. Geolog.* — z. 3. 1.

Samsonowicz J. O złożu hematytu w Rudkach pod Nową Słupią. (Komunikat wygłoszony na posiedz. Państw. Inst. Geolog. z dn. 21 listopada 1922 r.). *Posiedz. Nauk. Państw. Inst. Geolog.* — z. 4. 9.

9. Metalurgja i metalografja.

Rolnik Tadeusz. Cementowanie czyli nawęglanie i hartowanie żelaza. *Mechanik,* **5,** 123—127.

11. Biochemja.

Musiał Albin dr., asystent kliniki. Przemijająca ślepota po zatruciu chininą. *P. Gazeta lek.* **2,** 525—526.

12. Materjały spożywcze.

M. M. Chłodzenie mleka. *Gazeta mlecz.* **4,** 50—52, 55—57.

17. Chemja farmaceutyczna.

Gutowski Bolesław dr. Nowy sposób otrzymywania ciał czynnych z poszczególnych narządów. *P. gazeta lek.*, **2,** 467—469.

Karasiewicz Stefan. O przerobie roślin. *Drogerzysta*, **5,** 332.

Koskowski Bronisław. O przyrządzaniu przetworów organo-terapeutycznych. *Wiad. farm.* **50,** z. 8 i 9.

Sikorski H. Liście naparstnicy pochodzenia polskiego, zawierające w 1 g. 2.000 dawek żabich. *P. gazeta lek.* **2,** 461—462.

Tschirch Al. dr. prof. Uwagi w sprawie opracowania nowej farmakopei. *Wiad. farm.* **50,** z. 19, 6.

21. Paliwo, gaz świetlny, smoła i koks.

Goldstein J. inż. Sposoby lepszego wykorzystania paliwa na parowozach i zużytkowanie ciepła odpadkowego. *Czasop. techn.* **41,** 138—143.

Doliński Z. Wyniki badań nad zdolnością koksowania się węgla małopolskiego. (Referat wygłoszony na posiedz. Państw. Inst. Geolog. z dn. 12 grudn. 1921 r.). *Posiedz. Nauk. Państw. Inst. Geolog.* — z. 1. 9.

Mączewski-Rowiński B. Opalanie parowozów pyłem węglowym i torfowym. *Ars technica,* **1,** 84—87.

Trau E. inż. O przeróbce wody amonjakalnej w średnich i małych gazowniach. *Przegl. gazown. i wodoc.* **3,** 58—61, 90—94.

Wowkonowicz Romuald inż. O gospodarce cieplnej w gazowniach. *Przegl. gazown. i wodoc.* **3,** 1—7, 61—65, 94—102.

22. Ropa naftowa, gaz ziemny, wosk ziemny, asfalt; wytwory suchej destylacji drewna.

Dobrowolski Romuald. Szczegółowe analizy kilku typowych gatunków małopolskich rop naftowych. *Przem. chem.* **7,** 68—74, 92—105.

Kuczyński Tadeusz. Nowy schemat przeróbki ropy. *Przem. chem.* **7,** 153—157.

Nowakowski Bronisław. Nasze smary krajowe i ich zastosowanie w przemyśle. *Gazeta cukr.* **55,** 177—184.

Sujak M. Smar maszynowy — używanie i przechowywanie. *Gazeta mlecz.* **4,** 67—68, 71—72.

26. Farby, pokosty i żywice.

Regiec Włodzimierz. Kopale i żywice mające zastosowanie w fabrykacji lakierów. *Drogerzysta,* **5,** 260, 268.

27. Tłuszcze, oleje i mydła; olejki wonne i pachnidła.

— Perfumy i mydła. *Drogerzysta,* **5,** 356.

28. Cukier, skrobia i gumy.

Godlewski Feliks. Co przerabiać na rafinadę, kryształy czy cukier surowy? *Gaz. cukr.* **55,** 173—176.

Siwicki Adolf inż. W sprawie technicznego wyzyskania amonjaku w cukrowni. *Przem. chem.* **7,** 173—185.

— W sprawie technicznego wyzyskania amonjaku w cukrowni. *Gazeta cukr.* **30,** 236—245.

Syniewski W. prof. O utlenieniu amylodekstryny (ref. T. Chrząszcz). *Roczn. Nauk. Rolniczych,* **9,** 185.

Woźnicki Stanisław. Kilka słów w sprawie: „Co przerabiać na rafinadę, kryształ czy cukier surowy“. *Gazeta cukr.* **55,** 208—209.

31. Organizacja, statyka, polityka przemysłowa i hygjena.

— Doroczny Zjazd Chem. Instytutu Badawczego. *Przem. chem.* **7,** 110.

— Import morfiny, kokainy i opium. *Drogerzysta.* **5,** 351.

— Memorjał oddziału lwowskiego Pol. Tow. Chemicznego do Ministerstwa Przemysłu i Handlu w Warszawie w sprawie laboratorjum naukowo-doświadczalnego w Państwowej fabryce Olejów Mineralnych w Drohobyczu. *Przem. chem.* **7,**191—193.

— Miesięczna statystyka gaz. — w kwietniu 1923. — *Przegl. gazow. i wodoc.* **3**, 112.
— Miesięczna statystyka gaz. — w maju 1923 r. — *Przegl. gaz. wod.* **3**, 154—156.
— Olbrzymie obciążenie fabryk wódek, wyrobów ze spirytusu oraz handli napojami alkoholowymi. *Kupiec,* **17**, 574—575.
— Pierwszy Zjazd fizyków polskich. *Przegl. techn.* **61**, 135—136.
— Polski przemysł chemiczny. *Drogerzysta,* **5**, 221—222.
— Potrzeby polskiego przemysłu chemicznego. *Kupiec,* **17**, 674.
— Program I-go Zjazdu Chemików Polskich. *Przegl. techn.* **61**, 136.
— Projekt planu 4-letnich studjów farmaceutycznych. *Wiad. farm.* **50**, z 18. 5—9.
— Przemysł szklany w Polsce. *Przegl. techn. przem.* **5**, z. 6, 3—4.
— Przesilenie w przemyśle butelkowym. *Szklarnia,* **1**, 25—26.
— Rozwój finansowy Państw. Fabryki Związków Azot. w Chorzowie. (Zarząd Syndykatu Roln. Warsz.). *Gazeta roln.* **63**,655.
— Serja odczytów o przemyśle chemicznym podczas Wystawy Rolniczo-Przemysłowej w Poznaniu. *Drogerzysta,* **5**, 304.
— Skrót protokułu III Zjazdu Stałej Delegacji Polskich Zrzeszeń Technicznych w dniach 28, 29 i 30 kwietnia 1923 r. w Poznaniu. *Wiad. stał. deleg.* **1**, B25—B39.
— Spis wystawców przemysłu chemiczno-technicznego, farmaceutycznego, perfum i kosmetyków na III Targu Poznańskim. *Kupiec,* **17**, 513.
— Sprawozdanie z Sekcji Cukrowniczej I Zjazdu Chemików Polskich. *Gazeta cukr.* **55**, 216—217.
— Sprawozdanie Związku Właścicieli Browarów w Polsce za rok 1922. *Przem. piwow.* **2**, z. 4. 5—6.
— Sprawozdanie z I Zjazdu Chemików i Fizyków Polskich w Warszawie. *Przem. chem.* **7**, 113—124.
— Sprawy celne oraz reglamentacji handlu zewnętrznego. *Przem. i handel,* **4**, 391—393.
— Stan posiadania polskiego na Górnym Śląsku. *Kupiec,* **17**, 596—597.
— Stan produkcji, ekspedycji i zapasów ropy w Polsce w r. 1922. *Nafta,* **2**, 56—57.
— Stan przemysłu chemicznego w Polsce. *Drogerzysta,* **5**, 254 i *Kupiec* **17**, 560.
— Trzydziestolecie Borysławia. 1/V 1893—1/V 1923. *Drogerzysta,* **5**, 256—257.
— Usadowienie się koncernu Stinnesa na Polskim Górnym Śląsku i jego potężne wpływy. *Kupiec,* **17**, 688.
— Wielkopolskie fabryki superfosfatu. *Drogerzysta,* **5**, 243.
— Wydobycie węgla w Polsce w styczniu r. 1923-go (w tonach). *Przegl. górn. hut.* **15**, 499—507.
— Wykaz stanu szybów i robotników w Małopolsce w r. 1922. *Nafta,* **2**, 54—55.
— Wystawa chemiczno-farmaceutyczna w Wilnie. *Drogerzysta,* **5**, 266.
— I Zjazd Chemików Polskich. *Przem. chem.* **7**, 82.
— I Zjazd Chemików Polskich. *Wiad. farm.* **50**, z. 18. 9—10.
C. K. Bielski przemysł włókienniczy. *Przegl. przem. handl.* **3**, 222—223.
M. Z. Eksport cukru przez Gdańsk. *Przegl. przem. handl.* **3**, 221—222.

R. P. Przemysł węglowy w Polsce w marcu r. 1923-go (statystyka). *Przegl. górn. hut.* **15,** 508—518.

S. S. Państwowe Zakłady Naftowe. *Nafta,* **2,** 82—84.

St. W. Międzynarodowy rynek cukrowy (od dn. 5 czerwca do dn. 28 czerwca 1923 r.). *Gazeta cukr.* **30,** 252—255.

Z. M. Przemysł chemiczny w Polsce. *Przegl. przem. handl.* **3,** 299—300.

W. f. Z I-go Zjazdu Chemików Polskich. *Kronika farm.* **22,** 25.

Baczak Kazimierz dr. Państwo a górnośląskie spółki akcyjne i zagraniczne. *Przemysł i handel,* **4,** 403—405.

Bobrowski Józef inż., prof. roln. Jeszcze w sprawie eksploatowania złóż fosforytów podolskich. *Rolnik,* **55,** 279—281.

Ciszewski Ignacy inż. Choroby kesonowe i zapobieganie im *Przegl. techn.* **61,** 225—227, 247—250, 254—258.

Gonzaga. Problem azotowy. *Przegl. przem. handl.* **3,** 225—227.

Grzymała-Łaguna Władysław inż. Przemysł minerałów bitumicznych w 1-szym kwartale 1923 r. *Przem. i handel,* **4,** 405—410.

Hrynakowski K. W sprawie programu studjów farmaceutycznych. *Wiad. farm.* **50,** z. 24. 5—7.

Jodko Jan ppłk. Niemiecki przemysł wojenny w czasie wojny światowej. *Przegl. artyleryjski,* **1,** 14—24.

Koskowski B. prof. Przemysł farmaceutyczny w Polsce, jego przyszłość i potrzeby w obecnej chwili. (Odczyt, wygłoszony na I. Zjeździe Chemików Polskich). *Przem. i handel chem. farm.* **2,** z. 6/7. 1—4.

Krzemecki Andrzej dr. prof. Z państwowej szkoły piwowarskiej w Krakowie. *Przem. piwow.* **2,** z. 2. 1—2.

Kuczewski Władysław inż. Huty żelazne a skarb Państwa. *Przem. i handel,* **4,** 369—373.

Maciejewski Fr. Potrzeby i zadania utworzyć się mającego Oddziału Przemysłu Chemicznego przy Związku Fabrykantów w Poznaniu. *Drogerzysta,* **5,** 226—227.

Majewski Ignacy, dr. fil. Wrażenie z 2-ch Zjazdów. (I Zj. Chem. Pol.). *Wiad. farm.* **50,** z. 16. 6—9, z. 18. 6—9 i z. 19. 6—9.

Makosiński Jan. Zalew Polski winami sztucznemi. Wina słodkie z polewki suszonych śliwek. Sprowadzanie winogron do wyrobu wina i ukrócenie dochodów Skarbu Państwa. *Kupiec,* **17,** 673.

Makowski A. Węgiel kamienny w stosunkach międzynarodowych. (Referat wygł. na posiedz. Państw. Instyt. Geolog. dn. 20 grudnia 1921 r.) — z. 1, 12.

Mendelsohn Władysław inż. W sprawie zbioru ziół i roślin lekarskich. *Drogerzysta,* **5,** 354—356.

Morozewicz Z. dyr. O Zjeździe międzynarodowym geologów, który się odbył w Belgji w sierpniu 1922 r. (Sprawozdanie na posiedz. Państw. Instyt. Geolog. z dn. 7 listopada 1922 r.). *Posiedz. Nauk. Państw. Instyt. Geolog.* z. 4, 1.

Mościcki Ignacy dr. prof. „Najważniejsze warunki celowej rozbudowy przemysłu polskiego". (Referat wygłoszony na plenarnem posiedzeniu I Zjazdu Chemików Polskich w Warszawie dn. 6 kwietnia 1923 r). *Przem. chem.* **7,** 83—92.

Nestorowicz M. Sprawy dróg lądowych i wodnych w Polsce. *Przegl. techn.* **61,** 265—266, 278—280.

Okrza. Nasz bilans krochmalniczy na terenie b. Królestwa Kongresowego i uwagi ogólne co do stanu krochmalnictwa w Polsce. *Gazeta roln.* **63,** 546—548.

Osten-Sacken Wiktor. Porównawcze zestawienie produkcji cukrowniczej w poszczególnych dzielnicach Polski. *Gazeta cukr.* **55,** 205—208.

Poratyński Jan dr. Apteka jako czynnik pracy kulturalnej. (Referat przedstawiony IV Zjazdowi aptekarzy polsk. w Wilnie dn. 19/V. 1923). *Wiad. farm.* **50,** z. 27. 8—9.

Stanisławski L. inż. Przemysł papierniczy na polskim Górnym Sląsku. *Przem. i handel,* **4,** 288—289.

— Kryzys w przemyśle papierniczym. *Przem. i handel,* **4,** 306.

Szaynok Władysław inż. Kierownicy naszej polityki naftowej. *Nafta,* **1,** 33.

— Walka o cenę ropy. *Nafta,* **2,** 49—52.

— Wymowne cyfry. (O stanie przemysłu naftowego). *Nafta,* **2,** 84—87.

Wieleżyński Marjan inż. Cena ropy. *Nafta,* **2,** 81—82.

Wojciechowski Bronisław dr. Spółki akcyjne i spółki z ograniczoną odpowiedzialnością w przemyśle naftowym w Polsce (statystyka). *Nafta,* **1,** 38.

32. Personalja.

— Ś. p. Józef Frühling (nekrolog). *Przem. chem.* **7,** 56.

— Ś. p. Jan Kozłowski (nekrolog). *Przem. chem.* **7,** 148.

33. Historja chemji.

A. G. Tabela chronologiczna rozwoju chemji nowoczesnej. *Drogerzysta,* **5,** 262.

Gedroyć Fr. Kolega kat i jego apteczka. *P. gazeta lek.* **2,** 510—512, 528—532.

Majewski Ign. dr. fil. chem. Kartki z historji nauk farmaceutycznych. O stosunku chemji do farmacji w wiekach ubiegłych. *Wiad. farm.* **50,** z. 27, 5—8, z. 28, 5—8.

34. Nauki pomocnicze, podręczniki elementarne.

— Znakowanie podstawowych wielkości, używanych w elektrotechnice. Przyjęte przez grono wykładających przedmioty elektrotechniczne w Politechnice warszawskiej i zalecone do używania ogólnego. *Przegląd elektrotechn.* **5,** 249—250.

Boj Marjan inż. Elektryczność w kopalniach naftowych. *Nafta,* **2,** 66—74.

Bukowski I. Kilka spostrzeżeń geologicznych, poczynionych w r. 1921, w okolicach Bochni. (Posiedz. Państw. Instyt. Geolog. z dn. 21 marca 1922 r.). *Posiedz. Nauk. Państw. Instyt. Geolog.* — z. 3, 1.

ZE SPRAW GOSPODARCZYCH, HANDLOWYCH I ORGANIZACYJNYCH*).

* Wskutek zarządzeń rządu niemieckiego wydanych w związku z okupacją zagłębia Ruhry, zostały znacznie utrudnione, a w pewnych wypadkach wprost unie-

*) Komunikaty oznaczone gwiazdką, zaczerpnięte są z materjałów Zawodowego Związku Wielkiego Przemysłu Chemicznego P. P. w Warszawie ul. Daniłowiczowska 8.

możliwione stosunki handlowe z obszarem okupowanym oraz tranzyt przez Niemcy, szczególnie do Francji i Belgji. Według posiadanych wiadomości tylko kontrakty zawarte z firmami obszaru okupowanego przed 20/II r. b. mogą być jako tako wykonywane. Min. Przemysłu i Handlu uprasza, celem poczynienia ew. kroków dyplomatycznych: 1) o zebranie materjału faktycznego, co do utrudnień w obrotach handlowych z obszarem okupowanym oraz o tranzycie przez ten obszar. Pożądanem jest podanie wszystkich szczegółów pojedyńczych wypadków, oraz w przybliżeniu strat, wynikłych dla nas z tych utrudnień. 2) o zbadanie, jakie zarządzenia władz niemieckich wydanę w związku z okupacją Ruhry są najbardziej dotkliwe dla naszego handlu.

---

* W dn. 19/VI Centr. Związek zwołał Radę Centr. Związku na specjalne posiedzenie, które odbyło się w dn. 2 lipca, w celu opracowania postulatów sfer przemysłowo handlowych, dla przedstawienia ich Rządowi. Na posiedzeniu powyższym zajmowano się sprawami: walutowymi, kredytowymi, rewizji taryfy celnej i kolejowej, jak również sprawą miernika złotego.

---

* W dn. 5 lipca odbyło się posiedzenie w Min. Zdrowia Publicznego, zwołane przez Wydz. Farmaceutyczny; przedmiotem jego było ustalenie zasad obrotu truciznami, zarówno wewnątrz kraju, jak i przy imporcie z zagranicy.

---

* Firma berlińska „Chemische und Farmaceutische Gesellschaft Dr. Thal, Böhm & Co, Aktiengesellschaft- Berlin, Oranienburgerstrasse 67“, prosi o nawiązanie kontaktu z polskimi wytwórniami chemicznemi, zarówno w celu dostarczenia im koniecznych surowców, jak i nabywania od nich wytwarzanych produktów, spis związków chemicznych, które wspomniana firma może dostarczyć, posiada biuro Zw. Z. W. P. Ch.

---

* Belgijski centralny Komitet Przemysłowy (Comite Central industriel de Belgique 33, Rue, Ducale a Bruxelles) zamianował inżyniera Paul de Maen (Warszawa, Al. Jerozolimskie 26) przedstawicielem swoim na Polskę; prosi on o nadsyłanie mu wszelkich informacyj, mogących interesować przemysł belgijski, wyrażając gotowość służenia polskim przemysłowcom wszelkiemi informacjami, tyczącymi się przemysłu belgijskiego, oraz broszurą, zawierającą spis działów przemysłu belgijskiego, podlegających Centr. Kom. Przemysłowemu i listę członków.

---

* Ukazały się następujące rozporządzenia w sprawach celnych i podatkowych: W Dz. Ust. nr. 64 z dn. 1/VII 1923 r. poz. 502, rozporządzenie z dn. 26/VI w sprawie przedłużenia mocy obowiązującej rozporządzenia z dn. 27/III 1923 r. o ulgach celnych. W Dz. Ust. nr. 66 z dn. 6/VII r. b. poz. 517, rozporządzenie z dn. 28/VI 1923 r. o ulgach celnych. W Dz. Ust. nr. 68 z dn. 12/VII poz. 532, rozporządzenie z dn. 7/VII 1923 r. w przedmocie mnożnika celnego normalnego i zniżonego. W Ds. Ust. nr. 68 z dn. 12/VII poz. 528 rozporządzenie Rady Ministrów z dn. 2/VII 1923 r. o zmianach w postanowieniach o opodatkowaniu kwasu octowego.

---

* Na posiedzeniu Zarządu Związku, w dn. 30 lipca r. b., przyjęto w poczet członków Związku Akc. Tow. „J. D. Potoka S-wie“ w Małobądzu pod Będzinem.

---

* Francuska Organizacja „Societé de Chimie Industrielle“ urządza w Paryżu Kongres w okresie od 21 do 26 października r. b.

---

* Syndykat handlowy Ltd., w Warszawie, ul. Przeskok 4, m. 7, tel. 104-86 objął przedstawicielstwo połączonych Rafineryj Sycylijskich w Palermo na siarkę sycylijską i pragnąłby wejść w kontakt z krajowym przemysłem chemicznym.

---

* Firma J. E. Garratt w Londynie, (adres: London, E., C. 96. Southwork Street) ułatwia eksporterom polskim umieszczanie produktów i towarów polskich głównie z dziedziny artykułów spożywczych i chemikaljów) na rynku angielskim.

---

* Commercial and Industrial League of America Inc., 1452 Broadway — New York. Informuje nas, że w Stanach Zjednoczonych istnieje chęć nabywania z Polski: żelatyny, wód mineralnych i potażu.

---

* Niniejszem pozwalamy sobie zwrócić uwagę naszych członków na wysoce nielojalne zachowanie się firmy niemieckiej W. C. Heraeus w Hanau w stosunku do Państwowej Fabryki Związków Azotowych. Firma Heraus, której przedstawicielem jest Tow. „Chemotechnika“ w Krakowie, podjęła się dostawy siatek platynowych (do utleniania amonjaku). Po długotrwałych pertraktacjach i złożeniu ofert firma Heraus odmówiła dostawy siatek, motywując odmowę listem, którego odpis podajemy poniżej. Sądzimy, że takie postępowanie firmy Heraus powinno wywołać z naszej strony możliwe pomijanie tej firmy przy zamówieniach.

Odpis. W. G. Heraeus, Gesellschaft mit beschränkter Haftung.

Hanau, a. M. den 14 Juli 1923.

Dr. H. T. Betr. Lieferung von Platinnetzen. Państwowa Fabryka Związków Azotowych Chorzów Polen.

Zu unserem Bedauern müssen wir Ihnen mitteilen, dass wir die Verhandlung wegen Lieferung von Platinnetzen an Sie nicht fortsetzen können, da wir in diesen Tagen von den Oberschlesischen Stickstoffwerken in Berlin ein Schreiben erhalten haben, indem wir über die Lage, in der sich Ihre Fabrik zurzeit befindet, ausführliche Informationen erhalten haben und ausserdem darauf aufmerksam gemacht werden, dass das Verfahren der Stickstoffgewinnung durch vier Patente geschützt sei, die im Falle der Aufnahme des Betriebes verletzt würden. — Unter diesen Umständen wollen wir zurzeit lieber davon absehen, Ihnen Offerte in den Netzen zu machen und zeichnen hochachtungsvoll W. G. Heraeus Gesellschaflt mit beschränkter Haftung (podpis).

---

* Zwracamy uwagę na rozporządzenie Ministrów Skarbu oraz Przemysłu i Handlu z dn. 26 lipca 1923 r. podnosi mnożnik celny normalny do 24.000 i mnożnik ogólny (zniżkowy) 18.000.

CZŁONKOWIE STOWARZYSZENIA „CHEMICZNY INSTYTUT BADAWCZY".

Na fundusz budowy gmachów „Chemicznego Instytutu Badawczego" złożyli w dalszym ciągu:

63. Sąd pokoju, w Rutkach, 43.000 Mp.
64. Sąd pokoju, w Porozowie, 7.000 Mp.
65. Dziedzic Wojciech, we Lwowie, 10.000 Mp.
66. B-cia Święciccy, Zakł. Mech. i Kotl. Miedziana w Sosnowcu, 20.000 Mp.
67. Czerwiński Władysław, w Wadowicach, 10.000 Mp.
68. Szamborski Kazimierz, w Warszawie, 10.000 Mp.
69. Mars Jan, w Sądowej Wiszni, 100.000 Mp.
70. Misiak Jakób, w Strzelcach Małych, 20.000 Mp.
71. Neczper A.. w Strzelcach Małych, 10.000 Mp.
72. Sandalewski St., w Strzelcach Małych, 10.000 Mp.
73. Jaszczyk Fr., w Strzelcach Małych, 5.000 Mp.
74. Dr. Rabski Zygmunt, w Gnieźnie, 100.000 Mp.
75. Wrzesiński, sędzia pokoju w Siemiatyczach, 10.000 Mp.
76. Mączyński Henryk, we Lwowie, 10.000 Mp.
77. Stankiewicz Zdzisław, we Lwowie, 5.000 Mp.
78. Opidowicz Antoni, w Wadowicach, 15.000 Mp.
79. Zakład Gazowy, w Lublinie, 500.000 Mp.
80. Kreiter Władysław, w Bukowsku, 50.000 Mp.
81. Tallen Wilczewski Aleksander, w Warszawie, 50.000 Mp.
82. Sąd pokoju, w Grójcu, 100.000 Mp.
83. Dr. Roman Zarytkiewicz, w Dukli, 250.000 Mp.
84. Zakłady przemysłowe, Karol Machlejd w Warszawie Sp. A., 100.000 Mp.
85. Dr. Kosiński Adam, we Lwowie, 20.000 Mp.
86. Kijewski, Scholtze i Sp. Warszawa S. A. Fabryk Chem. 100.000 Mp.
87. Franczak Franciszek, w Zamościu, 150.000 Mp.
88. Leśnikowski Jan, w Wyszogrodzie, 30.000 Mp.
89. Jaworski Franciszek, w Wyszogrodzie, 10.000 Mp.
90. Urbański Józef, w Wyszogrodzie, 10.000 Mp.
91. Kiedroński Władysław, w Wyszogrodzie, 10,000 Mp.
92. Krzemiński Władysław, w Wyszogrodzie, 10.000 Mp.
93. Lendzień Zdzisław, w Wyszogrodzie, 10.000 Mp.
94. Cybulski Jan, w Wyszogrodzie, 5.000 Mp.
95. Bank Towarowy S. A., w Warszawie, 100.000 Mp.
96. Wydział powiatowy Sejmiku Dziśnieńskiego, w Głębokiem, 1,000.000 Mp.
97. Wydział powiatowy Sejmiku Siedleckiego, w Siedlcach, 1,000.000 Mp.
98. Dr. Müller-Czarnek Marjan, w Inowrocławiu, 50.000 Mp.

90\. Sąd pokoju, w Praszce, 50.000 Mp.

Wydawca: „Chemiczny Instytut Badawczy" (dawniej „Metan") Lwów.
Redaktor odpowiedzialny: Prof. Dr. Kazimierz Kling.

Z DRUKARNI ZAKŁADU NARODOWEGO IMIENIA OSSOLIŃSKICH WE LWOWIE
pod zarządem Józefa Ziembińskiego.